

Sr 在碱硬锰矿固溶体中的化学固溶量研究

滕元成¹, 周时光², 肖正学², 董发勤¹, 王成端²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 621010, 绵阳; 2. 西南科技大学环境工程学院, 621010, 绵阳)

摘要: 以 SrCO_3 、 BaCO_3 、 Al_2O_3 和 TiO_2 为原料, 通过配方设计, 采用高温固相反应, 合成了单相固溶 Sr 的碱硬锰矿固溶体. 借助于 X 射线衍射、扫描电子显微镜和电子探针波谱等分析手段, 研究了配方设计、Sr 在碱硬锰矿固溶体中的化学固溶量等问题. 实验结果表明, 采用高温固相反应工艺, 容易合成掺 Sr 碱硬锰矿固溶体及单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体, 但是 Sr 在碱硬锰矿固溶体中的最高化学固溶量与配方设计有关, 当配方的化学式为 $\text{Sr}_x\text{Ba}_1\text{Al}_{2+2x}\text{Ti}_{6-2x}\text{O}_{16}$ 时, 其最大化学固溶量为 0.13 mol, 而当配方的化学式为 $\text{Sr}_{x+y}\text{Ba}_{1-y}\text{Al}_{2+2x}\text{Ti}_{6-2x}\text{O}_{16}$ 时, 其最大化学固溶量为 0.22 mol. Sr 在碱硬锰矿固溶体中的最高固溶量还与合成方法有关, 采用均相化学反应法合成的单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体中 Sr 的最高化学固溶量要高于固相反应法合成的固溶体中 Sr 的最高化学固溶量.

关键词: 碱硬锰矿; 放射性核废物处置; 固溶体; 固溶量; Sr

中图分类号: X781.5; O799; TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2005)01-0100-04

Chemical Solid-Soluted Content of Strontium in Solid Solution of Hollandite

Teng Yuancheng¹, Zhou Shiguang², Xiao Zhengxue², Dong Faqin¹, Wang Chengduan²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Environment Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Using SrCO_3 , BaCO_3 , Al_2O_3 and TiO_2 as raw materials, the single phase solid solution of hollandite of solid-soluted strontium was synthesized by the designed formulas and high temperature solid phase reaction. The design of formulas and the chemical solid-soluted content of strontium in solid solution of hollandite were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope and wave dispersion spectrum. The experimental results indicate that the solid solution or single phase solid solution of hollandite with solid-soluted strontium can be easily synthesized by high temperature solid phase reaction, but the maximum chemical solid-soluted content of strontium is related to the design of formulas. It is 0.13 mol for the formula of $\text{Sr}_x\text{Ba}_1\text{Al}_{2+2x}\text{Ti}_{6-2x}\text{O}_{16}$, and 0.22 mol for the formula of $\text{Sr}_{x+y}\text{Ba}_{1-y}\text{Al}_{2+2x}\text{Ti}_{6-2x}\text{O}_{16}$. The highest chemical solid-soluted content of strontium in solid solution of hollandite is linked with synthesis method. The concentration of solid-soluted strontium in single phase solid solution of hollandite synthesized by homogeneous chemical reaction is higher than that by high temperature solid phase reaction.

Keywords: hollandite; disposal of radioactive waste; solid solution; solid-soluted content; strontium

为了安全有效地处置放射性核废物, 国内外的学者进行了大量的研究工作, 其中在对中高放水平核废物的人造岩石固化(即晶格固化)方面取得了许多研究成果^[1-7]. 人造岩石固化通过选择在自然环境

中稳定性非常好的钙钛锆石、碱硬锰矿、钙钛矿和金红石等作为固化介质^[1,2,5,7], 可将中高放射性废物中的放射性核素固定在其晶格中, 从而实现长寿命放射性核素安全有效的固化处置. 目前, 这项技术尚

未实现工程化应用,还有不少技术、固化成本等方面的问题需要解决。

本文选择自然界非常稳定的碱硬锰矿^[1,2,5]作为人造岩石固化 Sr 的目标矿物,以来源广泛、价格较为低廉的 BaCO₃、SrCO₃、TiO₂ 和 Al₂O₃ 为原材料,采用简单的高温固相反应工艺合成碱硬锰矿,研究了 Sr 在碱硬锰矿固溶体晶格中的固溶量,以期为利用碱硬锰矿固化处置含⁹⁰Sr 中高放水平核废料的工程化应用奠定基础。

1 实验

1.1 实验工艺

实验以 BaCO₃、SrCO₃、TiO₂ 和 Al₂O₃ 为原料,借助高温固相反应法合成掺 Sr 碱硬锰矿固溶体 (Sr_xBa₁Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆ 或 Sr_{x+y}Ba_{1-y}Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆),以探讨 Sr 在碱硬锰矿固溶体中的化学固溶量。考虑到本项目将来的工程化应用,工艺流程选择的指导思想是工艺简单实用,工序少,尽量避免或减少固化处置过程中可能带来的二次污染。本研究采用的工艺流程如下

配方设计→配料计算→配料→干法混料细磨→
高温煅烧→分析检测

1.2 配方设计及样品制备

1.2.1 配方设计的指导思想 利用晶体结构绘图软件,可以绘制图 1 所示的碱硬锰矿 (BaAl₂Ti₆O₁₆) 的晶体结构模型。由图 1 可见,碱硬锰矿晶体结构中的 Ba—O 配位多面体有 1/3 没有被 Ba 填充。晶体中 6 配位的 Al³⁺ 离子半径为 0.52×10⁻¹⁰ m,6 配位的 Ti⁴⁺ 离子半径为 0.61×10⁻¹⁰ m^[8],Al³⁺ 和 Ti⁴⁺ 可以相互置换固溶,这就为碱硬锰矿固溶体 (Ba_{1+y}Al_{2+2y}Ti_{6-2y}O₁₆) 的形成创造了条件。

在晶体中,当 Ba²⁺ 的配位数为 10 和 12 时,其离子半径分别为 1.52×10⁻¹⁰ m 和 1.60×10⁻¹⁰ m,当 Sr²⁺ 的配位数为 10 和 12 时,其离子半径分别为 1.32×10⁻¹⁰ m 和 1.44×10⁻¹⁰ m^[8],根据固溶体形成的条件^[9],在特定工艺条件下 Sr 有可能置换 Ba 并占据碱硬锰矿固溶体 Ba 的格点,或者进入没有填充 Ba 的 Ba—O 配位多面体间隙,或者是两种情况都存在,即生成掺 Sr 碱硬锰矿固溶体 Sr_xBa₁Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆ 或 Sr_{x+y}Ba_{1-y}Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆。

1.2.2 实验配方及样品制备 为了研究 Sr 在碱硬锰矿固溶体中的化学固溶量,根据上述配方设计的指导思想及样品制备的工艺流程,设计了表 1 所示的配方,并制备了相应的实验样品。

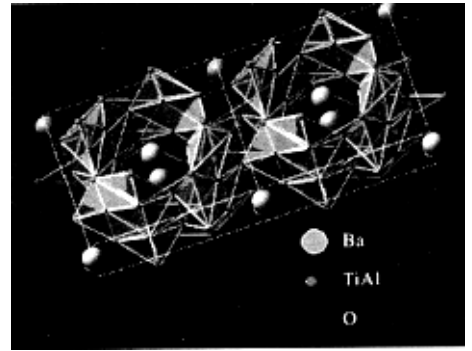


图 1 碱硬锰矿 (BaAl₂Ti₆O₁₆) 的晶体结构模型

设计 1[#]、2[#]、3[#] 样品配方的指导思想是:引入 Sr 形成掺 Sr 碱硬锰矿固溶体,Sr²⁺ 占据碱硬锰矿晶体中没有被 Ba²⁺ 填充的“空”Ba—O 配位多面体间隙,配方的化学式为 Sr_xBa₁Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆。将 4[#] 样品 (主要物相为碱硬锰矿固溶体 Ba_{1.2}Al_{2.4}Ti_{5.6}O₁₆,同时存在少量的 BaTi₄O₉,见图 2) 和 5[#] 样品 (物相为 SrTiO₃,见图 2) 各分成 2 份,分别取其中的 1 份,按 n (Ba_{1.2}Al_{2.4}Ti_{5.6}O₁₆ + BaTi₄O₉): n (SrTiO₃) = 0.98 : 0.02 (摩尔比) 混合并细磨,得到 6[#] 样品。设计 7[#]、8[#] 和 9[#] 样品配方的指导思想是:引入 Sr 形成掺 Sr 碱硬锰矿固溶体,一部分 Sr²⁺ 占据 Ba²⁺ 的“正常”格点,剩余的 Sr²⁺ 占据碱硬锰矿晶体中没有被 Ba²⁺ 填充的“空”Ba—O 配位多面体间隙,配方的化学式为 Sr_{x+y}Ba_{1-y}Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆。

表 1 实验配方及样品

样品号	配方号	配方的化学式	煅烧温度	保温时间
			/°C	/min
1 [#]	1 [#]	Ba ₁ Sr _{0.05} Al _{2.1} Ti _{5.9} O ₁₆	1 300	30
2 [#]	2 [#]	Ba ₁ Sr _{0.1} Al _{2.2} Ti _{5.8} O ₁₆	1 300	30
3 [#]	3 [#]	Ba ₁ Sr _{0.15} Al _{2.3} Ti _{5.7} O ₁₆	1 300	30
4 [#]	4 [#]	Ba _{1.2} Al _{2.4} Ti _{5.6} O ₁₆	1 300	30
5 [#]	5 [#]	SrTiO ₃	1 300	30
7 [#]	7 [#]	Ba _{0.88} Sr _{0.22} Al _{2.2} Ti _{5.8} O ₁₆	1 300	30
8 [#]	8 [#]	Ba _{0.85} Sr _{0.25} Al _{2.2} Ti _{5.8} O ₁₆	1 300	30
9 [#]	9 [#]	Ba _{0.88} Sr _{0.25} Al _{2.26} Ti _{5.74} O ₁₆	1 300	30

2 分析与讨论

2.1 X 射线衍射分析与讨论

采用日本理学电机公司的 D/max III A 型 X 射线衍射仪对实验样品进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析,所有样品的衍射条件相同,结果见图 2~图 4。

为了测算在 XRD 分析中出现 SrTiO₃ 的衍射峰时样品中 SrTiO₃ 的最低含量,对 4[#]、5[#]、6[#] 样品

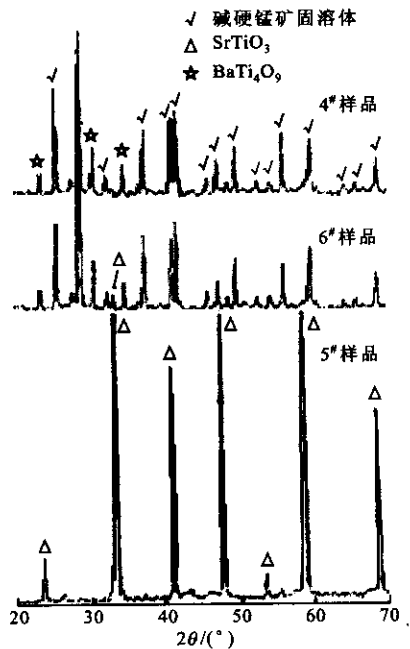


图2 4#、5#、6#样品的XRD图谱(Cu-Kα)

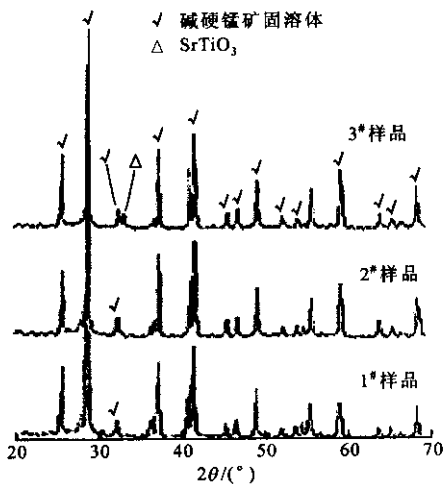


图3 1#、2#、3#样品的XRD图谱(Cu-Kα)

进行了XRD分析,结果见图2.分析图2可知,当样品中 SrTiO_3 的摩尔分数达到2%时(6#样品),明显出现了 SrTiO_3 的最强衍射峰(晶面间距 $d=2.757 \times 10^{-10} \text{ m}$),说明XRD分析能够检测出的 SrTiO_3 的最低摩尔分数小于或等于2%.

分析图3可知,1#、2#样品仅有碱硬锰矿固溶体的衍射峰,没有发现其他物相,说明碱硬锰矿固溶体固溶了Sr.3#样品的主要物相是掺Sr碱硬锰矿固溶体,同时还含有少量的 SrTiO_3 ,这表明Sr在碱硬锰矿固溶体中的固溶量是有限的.

综上所述,可以得到如下结论:①采用化学式为 $\text{Sr}_x\text{BaAl}_{2+2x}\text{Ti}_{6-2x}\text{O}_{16}$ 的配方并在 1300°C 煅烧,容

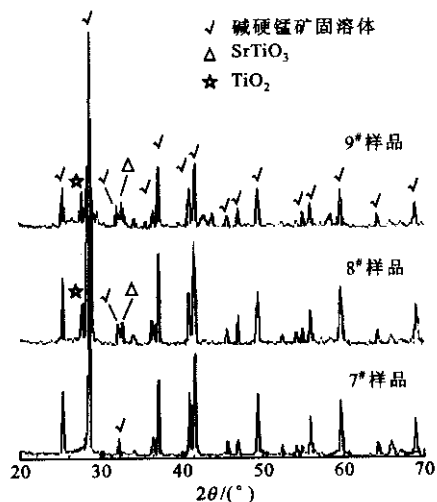


图4 7#、8#、9#样品的XRD图谱(Cu-Kα)

易合成掺Sr碱硬锰矿固溶体,通过配方设计,也容易合成不含其他物相的单相掺Sr碱硬锰矿固溶体,这与我们根据碱硬锰矿($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$)的晶体结构模型进行的理论分析和预测是一致的,证明了配方设计的正确性;②Sr在碱硬锰矿固溶体中的固溶量是有限的,要合成纯(单相)掺Sr碱硬锰矿固溶体,Sr的掺入量必须控制在一定范围以内,若超过这一范围,部分Sr会生成 SrTiO_3 .

仔细分析3#样品和6#样品中 SrTiO_3 最强衍射峰的相对强度,发现3#样品和6#样品中 SrTiO_3 的含量相同,据此可推算,3#样品中含有2%的 SrTiO_3 和98%的掺Sr碱硬锰矿固溶体(均为摩尔分数).1 mol 3#样品中含有Sr 0.15 mol,其中形成 SrTiO_3 消耗的Sr为0.02 mol,剩余的0.13 mol Sr固溶于碱硬锰矿固溶体中.因此,通过高温固相反应合成单相掺Sr碱硬锰矿固溶体,其设计配方的化学通式为 $\text{Sr}_x\text{Ba}_1\text{Al}_{2+2x}\text{Ti}_{6-2x}\text{O}_{16}$,Sr在碱硬锰矿固溶体中的最高化学固溶量约为0.13 mol.

由图4可见:7#样品中仅有掺Sr碱硬锰矿固溶体;8#、9#样品中除主要物相掺Sr碱硬锰矿固溶体外,还存在少量的 SrTiO_3 和少量未反应的 TiO_2 ,这是由于8#、9#配方中Sr的掺入量超过了Sr在碱硬锰矿固溶体中的最大固溶量,过量的Sr反应生成了 SrTiO_3 ,同时留下了少量未反应的 TiO_2 .

仔细分析图2与图4中6#、8#、9#样品的 SrTiO_3 最强衍射峰的相对强度发现,8#、9#样品中 SrTiO_3 的含量相同,而6#样品中 SrTiO_3 的含量要略低一点,据此可推算出8#、9#样品含有约3%的 SrTiO_3 和97%的掺Sr碱硬锰矿固溶体(均为摩尔

分数)。1 mol 的 8[#] 或 9[#] 配方含有 Sr 0.25 mol, 其中形成 SrTiO₃ 消耗的 Sr 为 0.03 mol, 剩余的 0.22 mol Sr 固溶于碱硬锰矿固溶体中。因此, 通过高温固相反应合成单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体的配方化学通式为 Sr_{x+y}Ba_{1-y}Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆, Sr 在碱硬锰矿固溶体中的最高化学固溶量约为 0.22 mol。

2.2 扫描电镜及电子探针波谱分析与讨论

采用日本电子公司生产的 JXA-733 型扫描电子显微镜, 对 2[#] 样品进行了扫描电镜 (SEM) 分析及电子探针波谱 (WDS) 分析, 结果见图 5 和表 2。

表 2 2[#] 样品的电子探针波谱分析

晶粒	$w(\text{SrO}) w(\text{BaO}) w(\text{TiO}_2) w(\text{Al}_2\text{O}_3)$				化学式
	/%	/%	/%	/%	
1	0.78	22.00	64.78	12.44	Sr _{0.0564} Ba _{1.074} Al _{1.826} Ti _{6.066} O ₁₆
2	3.21	19.98	59.15	17.66	Sr _{0.229} Ba _{0.965} Al _{2.564} Ti _{5.480} O ₁₆
3	0.90	21.19	65.00	12.90	Sr _{0.0646} Ba _{1.027} Al _{1.880} Ti _{6.044} O ₁₆
4	0.99	22.34	62.52	14.15	Sr _{0.0716} Ba _{1.091} Al _{2.079} Ti _{5.860} O ₁₆
平均值	1.47	21.38	62.86	14.28	Sr _{0.106} Ba _{1.039} Al _{2.088} Ti _{5.862} O ₁₆

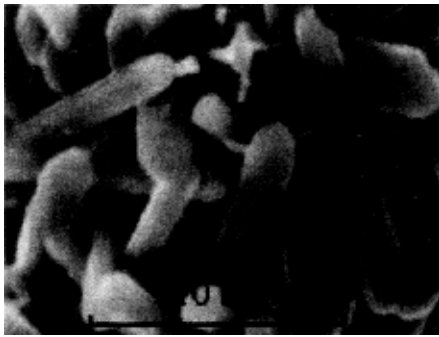


图 5 2[#] 样品的 SEM 照片

SEM 分析表明, 2[#] 样品的晶粒为柱状晶, 粒度比较均匀, 晶体的宽度为 1~2.5 μm, 长度为 5~10 μm, 可利用电子探针准确地选取单个晶粒进行波谱分析。

表 2 分别列出了 2[#] 样品中 4 个不同晶粒的波谱分析结果。分析表 2 可知, 4 个晶粒均为掺 Sr 碱硬锰矿固溶体, 这与 XRD 的分析结果是一致的。根据 4 个晶粒化学组成的平均值计算出的固溶体的化学式为 Sr_{0.106}Ba_{1.039}Al_{2.088}Ti_{5.862}O₁₆, 表明 2[#] 样品的物相为掺 Sr 碱硬锰矿固溶体, 这与我们预期合成的物相基本一致, 也和我们对于碱硬锰矿晶体结构的分析、预测以及配方设计是一致的。

由表 2 可知, 单个晶粒的化学计量存在较大偏差, 这是因为各反应物的细磨混料采用的是干法, 物料的极限粒度只能达到 1 μm, 反应物的混合不够均匀, 造成局部化学反应不均匀, 因而出现了反应产物化学计量的差异。由晶粒 2 的化学式可以推断, 采用

均相化学反应法合成的单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体中 Sr 的最高化学固溶量要高于固相反应法合成的固溶体中 Sr 的最高化学固溶量。

3 结 论

(1) 采用高温固相反应工艺容易合成掺 Sr 碱硬锰矿固溶体及单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体。

(2) 对于合成的单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体, Sr 在碱硬锰矿固溶体中的最大固溶量与配方设计和合成方法有关。当 Sr 掺入量超过固溶量时, 过量的 Sr 与 TiO₂ 反应生成 SrTiO₃。

(3) 对于通过高温固相反应合成的单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体, 当其设计配方的化学通式为 Sr_xBa₁Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆ 时, Sr 的最高化学固溶量约为 0.13 mol, 而当其化学通式为 Sr_{x+y}Ba_{1-y}Al_{2+2x}Ti_{6-2x}O₁₆ 时, Sr 的最高化学固溶量为 0.22 mol。

(4) Sr 在采用均相化学反应法合成的单相掺 Sr 碱硬锰矿固溶体中的最高化学固溶量高于其在固相反应法合成的固溶体中的固溶量。

参考文献:

- [1] 朱鑫璋, 罗上庚, 汪德熙. 铜系核素的人造岩石固化[J]. 核科学与工程, 1997, 17(2): 173-178.
- [2] 朱鑫璋, 罗上庚, 汤宝龙, 等. 富钙钛锆石型人造岩石固化模拟铜系废物研究: I[J]. 核科学与工程, 1999, 19(2): 182-186.
- [3] 杨建文, 罗上庚, 李宝军, 等. 富烧绿石人造岩石固化模拟铜系废物[J]. 原子能科学技术, 2001, 35(增刊): 104-109.
- [4] 杨建文, 罗上庚, 李宝军, 等. 天然锆英石固化模拟铜系废物[A]. 中国原子能科学研究院年报[C]. 北京: 原子能出版社, 2000. 58.
- [5] 张传智, 张宝善, 鄒东生, 等. 高放废液合成岩石固化研究[J]. 辐射防护, 1997, 17(6): 417-426.
- [6] 李利宇, 罗上庚, 汪德熙. 用人造岩石固化模拟高钠高放废液[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1997, 37(5): 50-53.
- [7] Ringwood A E, Kesson S E, Ware N G, et al. Immobilisation of high level nuclear reactor waste in SYNROC[J]. Nature, 1979, 278(5 701): 219-223.
- [8] 李标荣, 王筱珍, 张绪礼. 无机电介质[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1995.
- [9] 浙江大学, 武汉建筑材料工业学院, 上海化工学院, 等. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980.

(编辑 葛赵青)